

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-170412

⑤ Int.Cl.⁴C 08 G 59/62
59/18

識別記号

N J S
N J N
N K T

庁内整理番号

A-6561-4J
D-6561-4J
B-6561-4J

④ 公開 昭和63年(1988)7月14日

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 半導体封止用エポキシ樹脂組成物

⑭ 特 願 昭62-2273

⑮ 出 願 昭62(1987)1月8日

⑯ 発 明 者 藤 本 隆 光 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内

⑯ 発 明 者 喜 多 修 市 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内

⑯ 発 明 者 信 田 ア ツ コ 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内

⑯ 発 明 者 鐘 ケ 江 裕 三 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内

⑰ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑱ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

半導体封止用エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 多官能エポキシ化合物、フェノールノボラック樹脂、無機質フィラー、硬化促進剤、ゴム成分および短繊維からなることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

(2) 前記短繊維を芳香族ポリアミド繊維としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

(3) 前記ゴム成分をテトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレンの三元重合体；テトラフルオロエチレン、プロピレンの共重合体；テトラフルオロエチレン、プロピレン、ビニリデンフルオライドの三元重合体としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

(4) 前記短繊維の添加量C(重量部)を前記多

官能エポキシ化合物の添加量A(重量部)およびフェノールノボラック樹脂の添加量B(重量部)に対して

$$C/[A+B+C]=0.01\sim0.20$$

の範囲としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

(5) 前記ゴム成分の添加量D(重量部)を前記多官能エポキシ化合物の添加量A(重量部)およびフェノールノボラック樹脂の添加量B(重量部)に対して

$$D/[A+B+D]=0.02\sim0.3$$

の範囲としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、短繊維およびゴム成分をエポキシ樹脂中に分散させた耐ヒートサイクル性、耐熱性、耐湿性を有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物

に関するものである。

〔従来の技術〕

現在 IC、LSI などの半導体素子をシリコン樹脂またはエポキシ樹脂などを用いて封止する樹脂封止法が広く採用され、これらのなかでもエポキシ樹脂は比較的優れた気密性を与え、かつ安価であることから半導体封止用樹脂として凡用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、このエポキシ樹脂系により大面積の半導体素子を封止した場合には、硬化時の収縮によるストレスまたは内部素子とエポキシ樹脂との膨張係数の差によつて生じるストレスなどにより素子のボンディングワイヤの変形、断線の発生、素子パッシベーションのクラックまたは封止樹脂のクラックの発生の原因となる。そのためこれらのストレスを低減せしめるためにエポキシマトリックス中に可撓性付与剤を添加したり、ゴム成分を分散させたり、または膨張係数を小さくするために無機充填剤の添加量を増大せしめるなど

物を得ることを目的とする。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は、多官能性エポキシ化合物、フェノールノボラック樹脂、無機質フィラー、硬化促進剤、ゴム成分および短繊維からなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物を構成するものである。

〔作用〕

本発明においては、ゴム成分および短繊維が分散されるので、低応力化される。

〔実施例〕

本発明に用いる多官能性エポキシ化合物としては、例えばノボラック系エポキシ樹脂、ビスフェノール A 系エポキシ樹脂、脂環族系エポキシ樹脂など種々のタイプのエポキシ樹脂が使用できるがこれらのなかでも高温特性の優れたノボラック系エポキシ樹脂の使用が好ましい。これらのエポキシ樹脂は単独または 2 種以上併用してもよい。なお、これらのエポキシ樹脂とともに必要に応じて臭素化ノボラック系エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール A 系エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂を

の方法により検討されている。

しかるに可撓性付与剤の添加に対しては、硬化樹脂のガラス転移温度を低下し、高温領域での電気特性および耐湿性に低下をもたらす、好ましくない結果を生じるという問題があつた。また、ゴム成分の添加に対しては、硬化樹脂の機械強度を低下させ、パッケージクラックにつながり、好ましくない結果を生じる。

一方、無機充填剤の添加量を増大し膨張係数を低減せしめるには、80 重量%以上の添加量が必要であるが、この場合、樹脂組成物の熔融粘度が増大し、流動性が著しく低下し、素子の封止に際してさらに高圧成形が必要となる。また、熔融粘度の増大により成形時に金線流れや断線が生じ、好ましくない状態を生じる。

本発明は、かかる問題点を解決するためになされたもので、封止材料がもたらすストレスにより素子に損傷を与えない対ヒートサイクル性、耐熱性および耐湿性に優れ、しかも IC 素子成形の作業性が低下しない半導体封止用エポキシ樹脂組成

併用してもよい。

本発明に用いるフェノールノボラック樹脂は、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノール A、レゾルシンなどのフェノール系化合物とホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドを酸性触媒下で縮合反応させてえられたものであり、未反応モノマーはえられたフェノールノボラック樹脂中、0.5%（重量%、以下同様）以下であるのが好ましい。

本発明に用いる無機質フィラーとしては、例えば結晶性シリカ粉、熔融シリカ粉、アルミナ粉、タルク、石英ガラス粉、炭酸カルシウム粉、ガラス繊維などがあげられる。これら無機質フィラーの添加量はコンパウンド中に 50～80% 含有されるのが好ましい。50% 未満では線膨張係数および硬化応力を充分低下させることができず、また 80% をこえると流動性が低下し、作業性が低下するので 50～80% の範囲内で要求特性に応じて配合量を選択するのが好ましい。

本発明に用いる硬化促進剤としては、例えば 2

-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾールなどのイミダゾール系化合物；2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン、ピペリジン、ジメチルラウリルアミン、ジアルキルアミノメタノールアミン、テトラメチルグアニジン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、N,N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、ピペラジン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、ヘキサメチレンテトラミン、1-ヒドロキシエチル-2-ヘプタデシルグリオキサリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7などの第3級アミンおよびその他のアミン系化合物やイミダゾール系化合物などがあげられる。

本発明に用いるゴム成分としては、例えばテト

ラフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、ヘキサフルオロプロピレンの三元重合体；テトラフルオロエチレン、プロピレンの共重合体；テトラフルオロエチレン、プロピレン、ビニリデンフルオリドの三元重合体あるいはこれらゴムの加硫物が上げられ、これらのゴム成分は単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。フッ素ゴムの添加量D(重量部)は多官能性エポキシ樹脂化合物の添加量A(重量部)およびフェノールノボラック樹脂の添加量B(重量部)に対して

$$D/[A+B+D]=0.02\sim0.3$$

の範囲で添加するのが好ましい。0.02未満では低弾性率化が充分でなく、0.3をこえると組成物の流動性が低下し、得られる硬化物の機械的強度が低下する。

本発明に用いる短繊維としては、例えば芳香族ポリアミド繊維で繊維長0.1~4mmのフィブリル化したものあるいはフィブリル化していないものが用いられる。繊維長が0.1mm未満では、機械的強度向上の効果が低く、4mmを越えると、成形性

に問題が起り好ましくない。短繊維の添加量C(重量部)は、多官能エポキシ樹脂化合物の添加量A(重量部)およびフェノールノボラック樹脂の添加量B(重量部)に対して

$$C/[A+B+C]=0.01\sim0.20$$

の範囲で添加するのが好ましい。0.01未満では強度向上に効果が無く、0.20を越えると、組成物の流動性が低下し、作業性が悪くなる。

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には必要に応じてカーボンブラックなどの着色剤、カルナウバワックス、ポリエチレンワックスなどの離型剤や三酸化アンチモンなどの難燃剤、ノグリスロキシプロビルトリメトキシシランなどのカップリング剤を添加することができる。

また、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、一般に使用されている公知の混合装置、例えばローラー、ニーダ、ライカイ機、ヘンシエルミキサー(三井三池製)などを用いて容易に調製できる。

以下、実施例および比較例をあげて本発明をさ

らに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

第1表は本発明の実施例1~6およびその比較例1~6を示したものである。まず、同表に示した組成、配合割合となるように調合し、70~90℃の熱ロールで約7分間混練し、常法によりタブレットを形成した。次に得られたタブレットに温度約180℃、圧力80Kg/cm²を1分間加えてトランスファ成形し、耐湿信頼性評価用モニターチップおよび各種評価用試片を作製した。得られた各種評価用試片の後硬化を温度約175℃で8時間行なった。

第 1 表

組 成 物	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
多官能エポキシ化合物												
クレゾールノボラック型	90	90	90	90		60	90	90	90	90	90	9
エポキシ樹脂 (1)												
フェノールノボラック型					90	30						
エポキシ樹脂 (2)												
臭素化エポキシ樹脂 (3)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
フェノールノボラック樹脂 (4)	50	50	50	50	54	51	50	50	50	50	50	50
無機質フィラー												
珪酸シリカ粉末 (5)	350	350	330	350	360	350	350	350	350	350	350	35
硬化促進剤					1					1	1	1
2-メチルイミダゾール												
1,8-ジアザビミクロ (5,4,0)	1	1	1	1		1	1	1	1			
ウンデセン-7												
ゴム成分					28							
ビニルデンフルオリド、												
ヘキサフルオロプロピレン、												
テトラフルオロエチレンの三元重合体		64		26						70		
テトラフルオロエチレン、プロピレン												
との共重合体												
テトラフルオロエチレン、プロピレン、	3.1		26			26		2			26	26
ビニルデンフルオリドの三元重合体												
短 繊維												
ファイブリル化アラミド繊維 (6)	1.7	3				5		0.8	15	5		
アラミド短繊維 (7)			37	5	7						42	
(ファイブリル化なし)												
カーボンブラック	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
カルナウバワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
三酸化アンチモン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
エポキシミラン化合物 (8)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

表中配合量は重量部を示す。

- (注) (1): 住友化学工業製 ESCN 195 (エポキシ当量: 190~210)
 (2): (エポキシ当量: 170~190)
 (3): 日本化学工業製 BREN-S (エポキシ当量: 270~300)
 (4): 大日本インキ化学工業製 (OH当量: 95~115)
 (5): 平均粒径 3.3 μm
 (6): デュポン社製
 (7):
 (8): 信越化学工業製 KBM 403

第2表には上記のように調製した組成物の硬化物における各一般特性および組成物の流動性の結果を示す。また、上記耐湿試験用試料とともにこれに耐湿試験を行なう前に約260℃の半田浴に30秒間浸漬した後、液体テッペン中に30秒浸漬しヒートショックを与えたものも同時に耐湿試験を行なつた。耐湿試験はPCT (Pressure Cooker Test) 121℃、2気圧の条件下での不良発生時間により測定し、その結果を第3表に示す。

第2表から明らかなように本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、ガラス転移温度および線膨張係数などの基本的特性および組成物の流動性を著しく変えることなく、低応力化がえられており、耐クラック性にも優れており、しかも第3表から明らかなようにヒートショック後の耐湿信頼性にも非常に優れていることがわかる。

第 2 表

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
曲げ弾性率 (1) [kg/cm^2]	1200	1050	1150	1100	1150	1130	1550	1400	1570	1050	1250	1150
曲げ強度 (1) [kg/cm^2]	145	150	155	150	150	150	145	120	140	140	135	105
ガラス転移温度 (2) [$^{\circ}\text{C}$]	173	172	172	173	173	174	175	173	172	173	172	172
線膨張係数 (3) [$\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$]	205	210	205	210	210	205	210	210	210	215	210	205
体積抵抗率 (4) [$\times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$]	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
体積抵抗率 (4) [$\times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$]	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
流動性 (5) (スパイラルフロー)	50	48	48	50	50	50	50	50	30	35	28	50

- (注) (1): JIS K 6911 に準じてインストロンを用いて測定した。
 (2): スペクトロメーター (レオメトリックス社製) を用いて1Hzにおける損失弾性率を測定し、その極大値をガラス転移温度とした。
 (3): TMA (パーキンエルマー社製) により5℃/minの昇温速度で測定した。
 (4): JIS K 6911 に準じて測定した。
 (5): スパイラルフローは180℃、2分間成形後の値 (インチ (1 インチ約2.54cm)) を求めた。

第 3 表

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
不良発生時間 [Hr]	1350	1300	1300	1350	1350	1350	1250	1200	1000	1050	950	1200
(ヒートショックなし)												
不良発生時間 [Hr]	1350	1300	1300	1350	1350	1350	200	350	350	750	500	800
(ヒートショックあり)												

〔 発 明 の 効 果 〕

以上説明したように本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、ゴム成分および短繊維を添加することにより、ガラス転移温度を低下させることなく、耐ヒートサイクル性、耐熱性および耐湿性に優れた半導体エポキシ樹脂組成物をうるることができるという極めて優れた効果を奏する。

代理人 大 岩 増 雄

第 1 頁の続き

⑤ Int. Cl.⁴
 C 08 G 59/18
 // C 08 K 7/02
 C 08 L 63/00
 H 01 L 23/30

識別記号
 NLD
 CAH

庁内整理番号
 C-6561-4J
 6845-4J
 R-6835-5F

⑫ 発 明 者 森 脇 紀 元 兵庫県尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機株式会社
 材料研究所内

⑫ 発 明 者 安 藤 虎 彦 兵庫県尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機株式会社
 材料研究所内